

EP04/11583



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 19 NOV 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 52 857.1

Anmeldetag:

10. November 2003

Anmelder/Inhaber:

Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt/DE

Bezeichnung:

Farbige Lasermarkierung

IPC:

B 23 K, B 29 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Farbige Lasermarkierung

Farbige Lasermarkierung

Gegenstand der Erfindung ist die farbige Lasermarkierung und Laserbeschriftung von Kunststoffen, die auf einer Verschweißung eines polymerhaltigen Beschriftungsmedium mit der Kunststoffoberfläche beruht.

5

Mit Hilfe von Laserstrahlen verschiedener Wellenlänge ist es möglich, Materialien und Produktionsgüter permanent zu markieren und zu beschriften.

10

Die Markierung und Beschriftung erfolgen durch die Einwirkung der Laserenergie

1. auf das Material selbst (intrinsische Reaktion) oder
2. auf ein Beschriftungsmedium, welches von außen auf das zu beschriftende Material übertragen wird.

15

20

So reagieren bei Markierungsmethode 1) beispielsweise Metalle auf Laserbestrahlung mit verschiedenen Anlassfarben, Hölzer werden an den bestrahlten Stellen dunkel (Verkohlung) und Kunststoffe wie PVC zeigen je nach Kunststoffeinfärbung helle oder dunkle Verfärbungen (Aufschäumung, Karbonisierung).

25

Vielfach verstärkt bzw. initiiert werden diese Effekte in Kunststoffen durch die Zugabe von lasersensitiven Pigmenten. Die Nachteile bestehen in der Regel darin, dass nur die "Farben" weiß und schwarz bzw. verschiedene Grau- und Bleichstufen erzielt werden können, und dass dem gesamten Kunststoffmaterial im Masterbatch die lasersensitiven Pigmente zugesetzt werden müssen.

30

Trifft bei Markierungsmethode 2) ein Laserstrahl geeigneter Energie und Wellenlänge (z. B. IR-Laser) auf ein Beschriftungsmedium und befindet sich dieses in Kontakt mit dem zu beschriftenden Material, wird das Beschriftungsmedium auf das Material übertragen und dort fixiert. Auf diesem Weg ist eine farbige und schwarz/weiß-Beschriftung bzw.

35

Markierung möglich. Die hierbei tatsächlich zur Beschriftung benötigte

Menge an Laserpigment ist wesentlich geringer als z. B. beim Masterbatchzusatz (Beschriftungsmethode 1).

Dem Fachmann allgemein bekannt sind dabei Beschriftungsmedien aus Glasfritten bzw. Glasfritten-Precursoren mit Laserenergieabsorber, die - je nach gewünschter Farbe - mit anorganischen und organischen Pigmenten, organometallischen Stoffen oder Metallpulvern versetzt werden. Derartige Verfahren werden z. B. beschrieben in der WO 99/16625, US 6,238,847, und WO 99/25562.

Nach Aufbringen dieser Mischungen direkt auf das zu beschriftende Medium, z. B. durch Aufsprühen, Aufpinseln, Aufstreuen, elektrostatische Aufladung, etc. oder auf Trägersubstrate wie Tapes, Folien wird mit der erforderlichen Laserenergie/-dichte (cw-Laser (cw = continuous wave), 1-30 W bzw. 100 W/cm^2 - 5 MW/cm^2) bestrahlt und markiert. Auf diese Weise können Glas, Keramik, Metall, Stein, Kunststoffe und Composite beschriftet werden.

In den deutschen Offenlegungsschriften DE 10136479 A1 und DE 19942316 A1 werden speziell für die farbige Lasermarkierung und -beschriftung von Kunststoffen lasersensitive Mischungen aus Farbmittel/Absorber bzw. Glaspigmenten/Kunststoffgranulaten beschrieben.

Den aus dem Stand der Technik bekannten farbigen Kunststoffmarkierungen ist jedoch gemein, dass sie nach dem Laserbeschriftungsprozess noch überschüssiges, nicht fixiertes Farbmittel auf der Kunststoffoberfläche aufweisen, was oftmals zu verschmierten, unscharfen Markierungen/Beschriftungen (Schmauchspuren) führt, die auch noch später ausbluten bzw. abblättern können.

Dies macht zeitraubende und kostenverursachende Nachreinigungs- und Trocknungsschritte erforderlich, was insbesondere für einen inline-Produktionsprozess mit der Produktbeschriftung als letzten Prozessschritt unerwünscht bzw. inakzeptabel ist. Des weiteren bläst die farbige Markierung oder Beschriftung bei Gebrauch, unter den entsprechenden Umwelteinflüssen, usw., aus.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zu finden, welches unter Einwirkung von Laserlicht zu einer absolut farbechten, permanenten und abriebfesten Lasermarkierung und -beschriftung von Kunststoffen führt.

5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man Kunststoffe farbig beschriften kann, wenn ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium mit der Kunststoffoberfläche unter Einwirkung von Laserlicht verschweißt wird. Der Kunststoff selbst muss dabei keine laserlichtabsorbierenden Substanzen enthalten. Der Absorber kann auch als Schicht zwischen zwei
10 Kunststoffschichten liegen. Die technische Lösung besteht darin, den Energieabsorber definierter Weise vom eigentlichen farbgebenden Beschriftungsmedium zu trennen.

15 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur permanenten und abriebfesten farbigen Beschriftung oder Markierung von Kunststoffen, welches sich dadurch auszeichnet, dass man ein Schichtsystem verwendet, welches aus zwei übereinanderliegenden Schichten besteht, wobei die erste Schicht aus einem Kunststoff besteht, der einen
20 Energieabsorber enthält und die zweite Schicht als Beschriftungsmedium dient und ein Farbmittel und Polymerpartikel enthält, wobei die Polymerpartikel unter Einwirkung von Laserlicht bei der Beschriftung/-Markierung mit der Kunststoffoberfläche verschweißt werden.

25 Unter farbiger Lasermarkierung und -beschriftung wird die Markierung und Beschriftung eines Kunststoffs unter Anwendung aller bunten und unbunten Farben einschließlich schwarz, weiß und aller Grautöne verstanden.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden

- jegliches Verschmieren und/ oder späteres Ausbluten/Abblättern der Farbmittel verhindert,
- unerwünschte Reinigungsschritte nach dem eigentlichen Markierungs- und Beschriftungsprozess eingespart,

35

- die Farbechtheit der Markierung und Beschriftung im späteren Gebrauch garantiert,
- die Verwendung sämtlicher organischer und anorganischer Farbmittel möglich.

5 Im Vergleich zum Stand der Technik wird in der vorliegenden Erfindung die Laserenergie nicht zur Sublimation der Farbmittel oder dem Schmelzen von Glaspigmenten verwendet, sondern zum Verschweißen der Polymerpartikel im Beschriftungsmedium mit der Kunststoffoberfläche genutzt. Die farbechte Markierung und Beschriftung wird dadurch erreicht, dass man ein polymerhaltiges Beschriftungsmedium homogen erwärmt und gleichzeitig eine lokale thermische Überhitzung vermeidet.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Polymerpartikel im Beschriftungsmedium mittels Laserenergie aufgeschmolzen. Die aufgeschmolzenen Polymerpartikel lösen sich gemeinsam mit den Farbmitteln vom Beschriftungsmedium und werden dann mit der Kunststoffoberfläche dauerhaft verschweißt.

20 Als besonders geeignet haben sich dabei insbesondere Schichtsysteme erwiesen, wie sie in den Abbildungen 1-3 dargestellt sind. Abbildung 1 zeigt eine Kunststoffschicht bestehend aus Laserlicht-durchlässigen und -beständigen Trägerschichten (1') und (1''), die eine lasersensitive Energieabsorberschicht (2) als Zwischenschicht aufweisen. Die Schichten (1'), (1'') und (2) sind als Einheit miteinander verbunden. Auf dieses Trägerschichtsystem wird als Schicht das Polymerpartikel-haltige Beschriftungsmedium (3), z. B. in Form einer Paste (mit oder ohne Träger), aufgebracht. Die Trägerschicht (1'') und die Schicht (3) sind fest miteinander verbunden, z. B. durch Verschweißen, Verkleben, Laminieren, etc..

30
35 Abbildung 2 zeigt im Gegensatz zu Abbildung 1, dass das Beschriftungsmedium sich ebenfalls aus zwei Schichten (3', 3'') zusammensetzt, wobei die Polymerpartikel als Extraschicht (3') auf der Schicht (1'') aufgebracht sind und die Farbmittelschicht (3'') auf der Schicht (3') aufgebracht ist.

Abbildung 3 zeigt einen komprimierten Schichtaufbau mit einer bereits mit Energieabsorber dotierten Trägerschicht (4), die mit dem polymerhaltigen Beschriftungsmedium (3) beschichtet ist.

5 Die Schicht (3) mit dem Beschriftungsmedium wird auf die Kunststoffschicht (1) aufgelegt und mit dem notwendigen Anpressdruck in engen Kontakt mit den zu markierenden Bereichen gebracht. Die Beschriftung oder Markierung erfolgt dann mit einem geeigneten Laser im Strahlablenkungsverfahren.

10 Als Materialien für die Trägerschichten (1', 1'') kommen alle Kunststoffe in Betracht, die im angegebenen Wellenlängenbereich für das Laserlicht idealerweise transparent und/oder transluzent sind und nicht durch die Wechselwirkung mit dem Laserlicht beschädigt oder zerstört werden. Sofern die Trägerschicht 1 sich aus zwei oder mehr Schichten (1', 1'')
15 zusammensetzt, können diese Schichten gleich oder verschieden sein.

Geeignete Kunststoffe sind vorzugsweise thermoplastische Kunststoffe. Insbesondere bestehen die Kunststoffe aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyimiden, Polyacetalen, Polyethylen, Polypropylen, Polyamiden,
20 Polyester, Polyesterester, Polyetherester, Polyphenylenether, Polyacetal, Polybutylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetal, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Acrylnitril-Styrol-Acrylester (ASA), Polyethersulfone und Polyetherketone sowie deren Copolymeren und/oder Mischung.

25 Von den genannten Kunststoffen sind insbesondere bevorzugt Polyester, Polycarbonate und Polyimide.

30 Die Kunststoffe werden vorzugsweise in Form von Folien, Streifen oder als Platten eingesetzt und besitzen vorzugsweise Schichtdicken von 10 - 70 µm. Die maximale Schichtdicken der Schicht (1) beträgt unabhängig davon, ob sie aus einer Trägerschicht oder aus mehreren Trägerschichten (1', 1'', usw.) besteht, 200 µm.

35

Die Kunststoffschicht enthält einen Energieabsorber in Mengen von 0,01 – 20 Gew.%, vorzugsweise 0,05 – 15 Gew.%, insbesondere 0,1 – 10 Gew.%.

Der Energieabsorber kann dabei gleichmäßig im Kunststoff verteilt sein, wie in Abbildung 3 dargestellt, oder als Schicht zwischen zwei (1', 1'') oder mehr Kunststoffschichten eingeschlossen sein. In diesem Fall wird der Energieabsorber in ein Bindemittel oder einen Kleber eingerührt und auf eine Kunststoffschicht aufgetragen, z. B. durch Pinseln, Laminieren, Rakeln, und anschließend wird eine zweite Kunststoffschicht z. B. durch Drucken oder heiße Laminierung aufgebracht.

Sofern sich die Absorberschicht zwischen zwei Schichten (1', 1'') befindet hat sie eine Dicke von 200 nm – 100 µm, vorzugsweise von 500 nm – 50 µm und insbesondere von 800 nm – 10 µm.

Geeignete Bindemittel bzw. Kleber für die Energieabsorberschicht sind z. B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, hydrolisierte/acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylbutyrale, Polyacrylate wie auch Copolymere aus Ethylen/ Ethylenacrylat, Epoxidharze, Polyester, Polyisobutylene, Polyamide oder deren Gemische. Das Bindemittel bzw. der Kleber ermöglichen einen homogenen Auftrag des Energieabsorbers auf eine Kunststoffschicht (1).

Als Energieabsorber können alle Materialien verwendet werden, die im angegebenen Wellenlängenbereich die Laserlichtenergie ausreichend absorbieren und in Wärmeenergie umwandeln.

Die für die Markierung geeigneten Energieabsorber basieren vorzugsweise auf Kohlenstoff, Ruß, Anthracen, Pentaerythrit, Kupferhydroxidphosphaten, Molybdändisulfiden, Antimon(III)oxid und Wismuthoxychlorid, plättchenförmigen, insbesondere transparenten oder semitransparenten Substraten aus z. B. Schichtsilikaten, wie etwa synthetischer oder natürlicher Glimmer, Talkum, Kaolin, Glasplättchen, SiO₂-Plättchen oder synthetischen trägerfreien Plättchen. Weiterhin kommen auch plättchenförmige Metalloxide, wie z. B. plättchenförmiges Eisenoxid,

Aluminiumoxid, Titandioxid, Siliziumdioxid, LCP's (Liquid Crystal Polymers), holographische Pigmente, leitfähige Pigmente oder beschichtete Graphitplättchen in Betracht.

Als plättchenförmige Pigmente können auch Metallpulver eingesetzt werden, die unbeschichtet oder auch mit einer oder mehreren Metalloxidschichten bedeckt sein können; bevorzugt sind z. B. Al-, Cu-, Cr-, Fe-, Au-, Ag- und Stahlplättchen. Sollten korrosionsanfällige Metallplättchen wie z. B. Al-, Fe- oder Stahlplättchen unbeschichtet eingesetzt werden, werden sie vorzugsweise mit einer schützenden Polymerschicht überzogen.

Neben plättchenförmigen Substraten können auch kugelförmige Pigmente eingesetzt werden, z. B. aus Al, Cu, Cr, Fe, Au, Ag und/oder Fe.

Besonders bevorzugte Substrate sind mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppen. Als Metalloxide werden dabei sowohl farblose hochbrechende Metalloxide, wie insbesondere Titandioxid, Antimon(III)oxid, Zinkoxid, Zinnoxid und/oder Zirkoniumdioxid verwendet als auch farbige Metalloxide, wie z. B. Chromoxid, Nickeloxid, Kupferoxid, Kobaltoxid und insbesondere Eisenoxid (Fe_2O_3 , Fe_3O_4). Insbesondere bevorzugt wird als Energieabsorber Antimon(III)oxid allein oder in Kombination mit Zinnoxid verwendet.

Diese Substrate sind bekannt und größtenteils kommerziell erhältlich, z. B. unter der Marke Iriodin® der Fa. Merck KGaA, und/oder können nach dem Fachmann bekannten Standardverfahren hergestellt werden. Pigmente auf der Basis transparenter oder semitransparenter plättchenförmiger Substrate werden z. B. beschrieben in den deutschen Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, ~~19 59 998~~, 20 09 566, 22 14 454, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, 38 42 330, 44 41 223.

Beschichtete SiO_2 -Plättchen sind z. B. bekannt aus der WO 93/08237 (nasschemische Beschichtung) und der DE-OS 196 14 637 (CVD-Verfahren).

Mehrschichtpigmente basierend auf Schichtsilikaten sind beispielsweise aus den deutschen Offenlegungsschriften DE 196 18 569, DE 196 38 708, DE 197 07 806 und DE 198 03 550 bekannt. Besonders geeignet sind Mehrschichtpigmente, die folgenden Aufbau besitzen:

5

Glimmer + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

Glimmer + TiO_2 + SiO_2 + $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Glimmer + TiO_2 + SiO_2 + $(\text{Sn}, \text{Sb})\text{O}_2$

SiO_2 -Plättchen + TiO_2 + SiO_2 + TiO_2

10

Besonders bevorzugte laserlichtabsorbierende Substanzen sind Anthracen, Pentaerythrit, Kupferhydroxidphosphate, Molybdändisulfid, Antimon(III)oxid, Wismuthoxychlorid, Kohlenstoff, Antimon, $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$, TiO_2 , Silikate, SiO_2 -Plättchen, mit Metalloxiden beschichtete Glimmer und/oder SiO_2 -Plättchen, leitfähige Pigmente, Sulfide, Phosphate, BiOCl , oder deren Gemische.

15

Der Energieabsorber kann auch ein Gemisch aus zwei oder mehr Komponenten sein.

20

Das Beschriftungsmedium kann als Paste oder als Schicht mit Träger auf das Trägersystem (1 oder 4) aufgebracht werden. Das Beschriftungsmedium besteht im wesentlichen aus Bindemittel, Farbmittel, Polymerpartikeln und gegebenenfalls Additiven.

25

Für die Beschriftung kommen sowohl organische als auch anorganische Farbmittel in Frage. Geeignet sind alle dem Fachmann bekannten Farbmittel, die sich bei der Laserbestrahlung nicht zersetzen. Bei dem Farbmittel kann es sich auch um ein Gemisch aus zwei oder mehr Substanzen handeln. Der Anteil an Farbmitteln im Beschriftungsmedium beträgt vorzugsweise 0,1-30 Gew.%, insbesondere 0,2-20 Gew.% und ganz besonders bevorzugt 0,5-10 Gew.% bezogen auf den Polymerpartikelanteil.

30

35

Als Farbmittel kommen alle dem Fachmann bekannten organischen und anorganischen Farbstoffe und Pigmente in Frage. Insbesondere geeignet sind Azopigmente und -farbstoffe, wie z.B. Mono-, Diazopigmente und -farbstoffe, polycyclischen Pigmente und Farbstoffe, wie z. B. Perinone, Perylene, Anthrachinone, Flavanthrone, Isoindolinone, Pyranthrone, Anthrapyrimidine, Chinacridone, Thioindigo, Dioxazine, Indanthronone, Diketo-Pyrrolo-Pyrrole, Chinonphthalone, Metall-komplexierenden Pigmente und Farbstoffe, wie z. B. Phthalocyanine, Azo-, Azomethin-, Dioxim-, Isoindolinon-Komplexe, Metallpigmente, Oxid- und Oxidhydroxidpigmente, Oxid-Mischphasenpigmente, Metallsalzpigmente, wie z. B. Chromat-, Chromate-Molybdat-Mischphasenpigmente, Carbonatpigmente, Sulfid- und Sulfid-Selenpigmente, Komplexsalzpigmente und Silikatpigmente.

Von den genannten Farbmitteln sind insbesondere bevorzugt Kupferphthalocyanine, Dioxazine, Anthrachinone, Monoazo- und Diazopigmente, Diketopyrrolopyrrol, polycyclische Pigmente, Anthrapyrimidine, Chinacridone, Chinaphthalone, Perinone, Perylen, Acridine, Azofarbstoffe, Phthalocyanine, Xanthene, Phenazine, farbige Oxid- und Oxidhydroxidpigmente, Oxid-Mischphasenpigmente, Sulfid- und Sulfid-Selenpigmente, Carbonatpigmente, Chromat-, Chromat-Molybdat-Mischphasenpigmente, Komplexsalzpigmente und Silikatpigmente.

Die Polymerpartikel im Beschriftungsmedium sind ein wesentlicher Bestandteil des Mediums und können z. B. aus niedrig schmelzenden Polymeren bestehen wie Polyestern, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyimiden, Polyamiden, Polyacetalen sowie Copolymeren aus den genannten Polymeren, und Terpolymeren aus Vinylchlorid, Dicarbonsäureestern und Vinylacetat oder Hydroxylacrylat oder deren Gemische. Die Polymerkomponente kann im Beschriftungsmedium gelöst oder ungelöst als feines Pulver vorliegen. Die Partikelgrößen betragen vorzugsweise 10 nm - 100 µm, insbesondere 100 nm - 50 µm und ganz besonders bevorzugt 500 nm - 15 µm.

Es kann auch ein Gemisch unterschiedlicher Polymerpartikel eingesetzt werden, wobei sich sowohl die Partikelgrößen als auch die chemische Zusammensetzung unterscheiden können.

Das Beschriftungsmedium enthält vorzugsweise 30 - 90 Gew.%, insbesondere 40 - 60 Gew.%, und ganz besonders bevorzugt 60 - 90 Gew.% an Polymerpartikeln bezogen auf die Gesamtmasse Polymerpartikel + Farbmittel + Binder.

5

Vorzugsweise ist das Verhältnis Polymerpartikel / Farbmittel 80 : 1 - 1 : 1, insbesondere 50 : 1 - 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 - 5 : 1.

10

Vorzugsweise ist das Verhältnis Polymerpartikel / Energieabsorber 70 : 1 - 1 : 1, insbesondere 40 : 1 - 2 : 1, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 - 3 : 1.

15

Als weitere Komponente enthält das Beschriftungsmedium ein Bindemittel. Das Bindemittel ermöglicht einen homogenen Auftrag der Beschriftungsschicht (3) auf die Kunststoffschicht (1) oder auf einen Träger, wie z. B. Glas, Metall, Holz, etc.

20

Alle dem Fachmann bekannten Bindemittel sind geeignet, insbesondere Cellulose, Cellulosederivate, wie z. B. Cellulosenitrat, Celluloseacetat, hydrolisierte/acetalisierte Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate wie auch Copolymere aus Ethylen/ Ethylenacrylat, Polyvinylbutyrale, Epoxidharze, Polyester, Polyisobutylen, Polyamide.

25

Je nach Kunststofftyp können zur Beschriftung/Markierung alle dem Fachmann bekannten Laser eingesetzt werden. Die Laserparameter sind von der jeweiligen Anwendung abhängig und vom Fachmann leicht zu ermitteln.

30

Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, dass der Probenkörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, vorzugsweise eines CO₂- oder Nd:YAG-Lasers gebracht wird. Ferner ist eine Beschriftung mit einem Excimer-Laser, z. B. über eine Maskentechnik, möglich. Jedoch sind auch mit anderen herkömmlichen Lasertypen, die eine Wellenlänge in einem Bereich hoher Absorption der verwendeten laserlichtabsorbierenden Substanz aufweisen, die gewünschten Ergebnisse zu erzielen. Die

35

erhaltene Markierung wird durch die Bestrahlungszeit (bzw. Pulszahl bei PulsLasern) und Bestrahlungsleistung des Lasers sowie des verwendeten Kunststoffsystems bzw. Lacksystems bestimmt. Die Leistung der verwendeten Laser hängt von der jeweiligen Anwendung ab und kann im Einzelfall vom Fachmann ohne weiteres ermittelt werden.

5

Der verwendete Laser hat im allgemeinen eine Wellenlänge im Bereich von 157 nm bis 10,6 μm , vorzugsweise im Bereich von 532 nm bis 10,6 μm . Beispielsweise seien hier CO₂-Laser (10,6 μm) und Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) oder gepulste UV-Laser erwähnt. Die Excimerlaser weisen folgende Wellenlängen auf: F₂-Excimerlaser (157 nm), ArF-Excimerlaser (193 nm), KrCl-Excimerlaser (222 nm), KrF-Excimerlaser (248 nm), XeCl-Excimer-laser (308 nm), XeF-Excimerlaser (351 nm), frequenzvervielfachte Nd:YAG-Laser mit Wellenlängen von 355 nm (frequenzverdreifacht) oder 265 nm (frequenzvervierfacht). Besonders bevorzugt werden Nd:YAG-Laser (1064 bzw. 532 nm) und CO₂-Laser eingesetzt. Die Energiedichten der eingesetzten Laser liegen im allgemeinen im Bereich von 0,3 mJ/cm² bis 50 J/cm², vorzugsweise 0,3 mJ/cm² bis 10 J/cm².

10

15

20

Bei der Verwendung von gepulsten Lasern liegt die Pulsfrequenz im allgemeinen im Bereich von 1 bis 30 kHz. Entsprechende Laser, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind kommerziell erhältlich.

25

Vorzugsweise wird ein YAG-Laser bzw. CO₂-Laser in unterschiedlichen Laserwellenlängen, 1064 nm bzw. 808 - 980 nm, verwendet werden. Die Kennzeichnung ist sowohl im CW- als auch im Pulsbetrieb möglich. Das geeignete Leistungsspektrum des Beschriftungslasers umfasst 2 bis 300 Watt, die Pulsfrequenz liegt im Bereich von 1 bis 200 kHz.

30

Die erfindungsgemäßen Beschriftungen von Kunststoffen können überall dort Anwendung finden, wo Kunststoffe bisher mit Druck-, Präge- oder Graviervverfahren markiert oder beschriftet wurden oder überall dort, wo bisher überhaupt keine oder keine farbechte und permanente

35

Beschriftung/Markierung oder nur eine Beschriftung/Markierung unter

Verwendung von lasersensitiven Pigmenten im Kunststoff selbst möglich war. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Kennzeichnungsart sind dabei die Farbechtheit, Permanenz und Flexibilität/Individualität, d.h. die Kennzeichnung erfolgt ohne Maske, Klischee- oder Stempelvorgabe.

5 Es können Kunststoffe jeglicher Art und Form, z. B.

- in der Verpackungsindustrie (Chargennummer, Haltbarkeitsdaten, Hinweise)
- im Sicherheitsbereich (fälschungssichere Codierung und Kennzeichnung)
- in der Kraftfahrzeug- und Flugzeugindustrie (Kabel, Stecker, Schalter, Behälter, Funktionsteile, Schläuche, Deckel, Griffe, Hebel etc.)
- in der Medizintechnik (Geräte, Instrumente, Implantate)
- in der Landwirtschaft (Tierkennzeichnung)
- in der Elektrotechnik/Elektronik (Kabel, Stecker, Schalter, Funktionsteile, Typen-, Leistungsschilder)
- im dekorativen Bereich (Logos, Typenbezeichnung für Geräte aller Art, Behälter, Spielzeug, Werkzeug, individuelle Markierungen).

markiert und beschriftet werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Kunststoffe, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren farbig markiert oder beschriftet worden sind.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern ohne sie jedoch zu begrenzen. Die angegebenen Prozentangaben sind Gewichtsprozent.

AusführungsbeispieleBeispiel 1: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

18,5 g Ethylacetat

5 1,5 g Polyvinylbutyral

3-5 g Sn(Sb)O_2 (d_{50} Wert $< 1,1 \mu\text{m}$) (Fa. Du Pont)

10 Polyvinylbutyral wird im vorgelegten Lösungsmittel Ethylacetat gelöst und gut verrührt. Anschließend wird der Energieabsorber Sn(Sb)O_2 eingerührt und eine homogene Paste hergestellt. Die Menge an Energieabsorber ist von der Energieabsorption des Farbmittels abhängig und auf dieses einzustellen.

15 Die Paste wird mit einem $30 \mu\text{m}$ Rakel auf eine Polyesterfolie mit einer Foliendicke von $10 - 250 \mu\text{m}$ aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 2: Herstellung einer Energieabsorberschicht (2)

20 18,5 g Ethylacetat

1,5 g Polyvinylbutyral

2,0 g Gasruß (Spezialschwarz 6 der Fa. Degussa)

25 Die Verarbeitung erfolgt wie in Ausführungsbeispiel 1. Als Absorber wird Gasruß eingesetzt.

Die Paste wird mit einem $90 \mu\text{m}$ Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von $10 - 250 \mu\text{m}$ aufgezogen und getrocknet.

30

35

Beispiel 3: Herstellung einer Trägerschicht mit Energieabsorber (4)

Die Herstellung einer Trägerschicht aus Polyester, die bereits Energieabsorber enthält, erfolgt durch Zugabe von 300 g Sn(Sb)O_2 der Partikelgröße $< 1 \mu\text{m}$ (Fa. Du Pont) zum Polyester-Masterbatch (10 kg).
Anschließend werden Folien mit einer Schichtdicke von 50 - 200 μm hergestellt. Die fertige Folie enthält je nach Schichtdicke 0,05 - 10 Gew.% an Energieabsorber.

Beispiel 4: Herstellung eines Polymerpartikel-haltigen Beschriftungs-mediums (3)

20 g Ethylacetat
2 g Nitrocellulose
6 g Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$)
0,2 g Cu-Phthalocyanin

Die Nitrocellulose wird im vorgelegten Lösungsmittel Ethylacetat gelöst und gut verrührt. Anschließend wird das Polypropylenpulver und das Farbmittel Kupferphthalocyanin eingerührt und eine homogene Paste hergestellt.

Die Paste wird mit einem 90 μm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 μm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 5: Herstellung eines Polymerpartikel-haltigen Beschriftungs-mediums (3)

20 g Ethylacetat
2 g Nitrocellulose
6 g Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$)
0,2 g Titanoxid

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 4. Als Farbmittel wird Titanoxid eingesetzt.

Die Paste wird mit einem 90 µm Rakel auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 6: Herstellung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums (3)

5

- 40 g Butylacetat
- 12 g Polypropylen-Pulver ($d_{50} < 50 \mu\text{m}$)
- 4 g Nitrocellulose
- 0,6 g Gasruß (Spezialschwarz 6 der Fa. Degussa)

10

Die Verarbeitung erfolgt analog Beispiel 4. Als Farbmittel wird Gasruß eingesetzt.

15

Die Paste wird einer Schichtdicke von 225 µm auf Polyesterfolien mit einer Foliendicke von 10 - 250 µm aufgezogen und getrocknet.

Beispiel 7: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

20

Die Folie – Energieabsorberschicht (Beispiele 1 und 2) wird mit der Folie – Beschriftungsmedium (Beispiele 4, 5 und 6) zusammengelegt und mit Hilfe eines Heiß-Laminiergerätes (Modell 647 der Fa. Erichson) zusammenlaminieren. Die beheizbare Walze wird hierbei auf eine Temperatur von 140 - 175 °C eingestellt. Nach dem Heiß-Laminieren sind beide Folien fest miteinander verbunden.

25

Beispiel 8: Herstellung eines Multilayer-Beschriftungsbandes

30

Auf die Folie – Energieabsorberfolie (Beispiel 3) wird das Beschriftungsmedium (Beispiele 4, 5 und 6) mit einer Schichtdicke von 225 µm aufgezogen und getrocknet.

35

Beispiel 9: Markierungsversuche und -ergebnisse

Die Polyesterfolien mit der Absorberzwischenschicht werden mit zwei verschiedenen Nd-YAG-Lasern beschriftet:

5

a) Nd-YAG (CW-Betrieb)

12 Watt Laser Fa. SHT GmbH
Laserintensität: 70 - 90 %, CW-Betrieb
Geschwindigkeit: 400 - 500 mm/s

10

Man erhält kantenscharfe und kontrastreiche farbige Markierungen, wobei Sn(Sb)O₂ und Gasruß zu einer schwarzen, Cu-Phthalocyanin zu einer dunkelgrünen, und Titanoxid zu einer weißen Beschriftung auf dem Polypropylen führen.

15

b) Nd-YAG (Pulsbetrieb)

60 Watt Laser Fa. Baasel
Lampenstrom 16 A, Puls-Betrieb
Pulsfrequenz: 20000 Hz
Geschwindigkeit: 200 mm/s
Wobblersfrequenz: 16 Hz
Pulsdauer: 0,05 ms

20

25

Im Vergleich zu den Markierungen mit dem CW-Nd-YAG-Laser zeichnen sich die farbigen Beschriftungen mit dem Nd-YAG-Laser im Pulsbetrieb durch eine

- geringfügig höhere Kantenschäfte
- glattere Oberfläche an den markierten Stellen aus.

30

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur permanenten und abriebfesten farbigen Beschriftung oder Markierung von Kunststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Schichtsystem verwendet, welches aus zwei übereinanderliegenden Schichten besteht, wobei die erste Schicht aus Kunststoff besteht, der einen Energieabsorber enthält und die zweite Schicht als Beschriftungsmedium dient enthaltend Farbmittel und Polymerpartikel, wobei die Polymerpartikel unter Einwirkung von Laserlicht bei der Beschriftung/Markierung mit der Kunststoffoberfläche verschweißt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Schicht sich aus zwei oder mehr Trägerschichten zusammensetzt und der Energieabsorber sich zwischen diesen Trägerschichten befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Energieabsorber ausgewählt ist aus der Gruppe Kohlenstoff, Antimon, Sn(Sb)O_2 , TiO_2 , Silikate, SiO_2 -Plättchen, mit Metalloxiden beschichtete Glimmer und/oder SiO_2 -Plättchen, leitfähige Pigmente, Sulfide, Phosphate, BiOCl , Anthracen, Pentaerythrit oder deren Gemische.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffschicht 0,01 - 20 Gew. % an Energieabsorber enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium im wesentlichen aus einem Bindemittel, Farbmitteln, Polymerpartikeln und gegebenenfalls Additiven besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe Cellulose, Cellulosederivate, Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylate, Polymethacrylate, Epoxidharze, Polyester, Polyether, Polyisobutylene, Polyamid, Polyvinylbutyrale und deren Gemische.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium Polymerpartikel in Mengen von 30 - 90 Gew.% enthält.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel Partikelgrößen von 10 nm - 100 µm aufweisen.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerpartikel aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyolefinen, Polystyrol, Polyimiden, Polyamiden, Polyacetalen sowie Copolymeren aus den genannten Polymeren, und Terpolymeren aus Vinylchlorid, Dicarbonsäureestern und Vinylacetat oder Hydroxylacrylat oder deren Gemischen bestehen.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium organische und/oder anorganische Farbmittel enthält.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschriftungsmedium 0,1 - 30 Gew.% an Farbmitteln bezogen auf den Polymerpartikel-Anteil enthält.
- 25 12. Kunststoffe, die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 lasermarkiert oder laserbeschriftet sind.

25

30

35

Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung ist die farbige Lasermarkierung und Laserbeschriftung von Kunststoffen, die auf einer Verschweißung eines polymerhaltigen Beschriftungsmediums mit der Kunststoffoberfläche beruht.

5

10

15

20

25

30

35

Abbildungen:

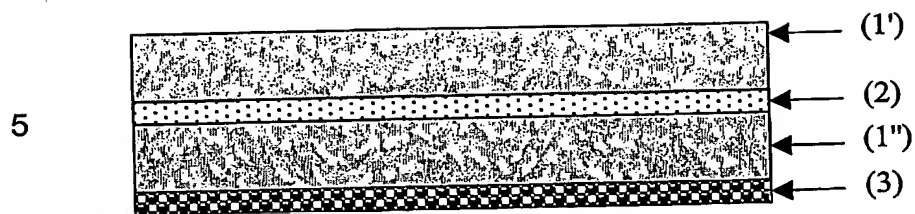


Abbildung 1

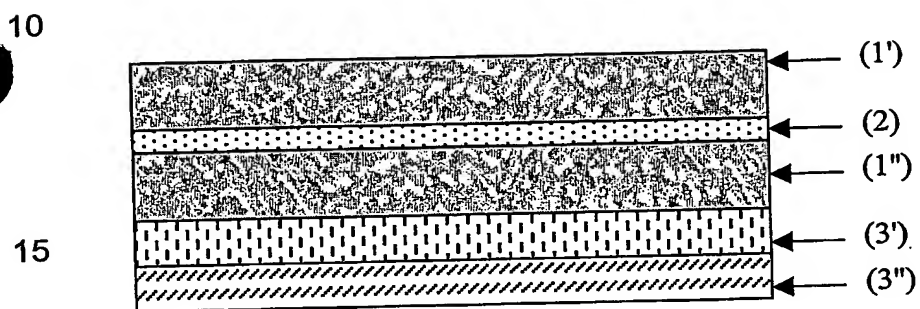


Abbildung 2



Abbildung 3

25

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.